УДК 539.172.17

НЕРАВНОВЕСНЫЕ СИСТЕМЫ МЕТАЛЛ-ВОДОРОД

М. Крёнинг, Х. Баумбах, И.П. Чернов, Ю.И. Тюрин

Рассмотрены неравновесные системы металл-водород. Изучен радиационно-стимулированный выход изотопов атомарного водорода и положительных ионов при облучении электронами в допороговой области металлов, насыщенных изотопами водорода. Исследованы процессы обмена изотопами водорода при контакте металлов. Обсуждаются механизмы неравновесного обмена и выхода изотопов водорода из металлов, основанные на аккумулирующих свойствах внутренней водородной атмосферы металлов.

Введение

Проблема водорода в металлах и сплавах постоянно находится в центре внимания широкого круга исследователей - физиков, химиков, металлургов и др. Интерес к этой проблеме из года в год растет. Водород, растворяясь в металлах в ходе плавки, разливки, при электрохимических, ядерных и иных процессах, является одной из причин появления дефектов, трещин, ухудшения пластических свойств металлов (водородная хрупкость), приводящих к разрушению изделий. Металлы и сплавы обладают уникальным свойством накапливать на единицу объема большое количество водорода и способны хранить водород, что актуально в современных проблемах водородной энергетики. И, наконец, проблема водорода в металлах становится все более актуальной в связи с задачами ядерной и термоядерной энергетики. Облучая металлы и сплавы, можно стимулировать неравновесный выход и перераспределение водорода у ядер дислокаций, вершин трещин, межзеренных границ. Тем самым появляется возможность неравновесного, низкотемпературного управления свойствами материалов. Катодное насыщение металлов и сплавов водородом в условиях воздействия излучения открывает новые перспективы, как с точки зрения чисто научных, так и практических интересов по формированию материалов и структур, недостижимых для синтеза в равновесных и слабо-неравновесных условиях. Фундаментальный интерес представляет исследование неравновесного выхода водорода для управления прочностными, упругими, усталостными и другими характеристиками металлов и сплавов.

В работе рассмотрены физические основы эффектов, связанных с накоплением и обменом энергией водородной подсистемы с дефектными и примесными состояниями твердых тел. Приведен материал по неравновесным процессам проницаемости, диффузии и выхода атомарного водорода из твердых тел под действием излучения. Изложены результаты исследований накопления выхода водорода и эмиссии положительных ионов H^+, D^+ из металлов под действием излучения, а также процессы обмена изотопами водорода между контактирующими металлами.

В [1-7] описаны эффекты низкотемпературной миграции и выхода изотопов водорода из металлов при облучении электронами. Механизм низкотемпературного выхода водорода связывается с возможностью неравновесного возбуждения в металлах внутренней водородной атмосферы [5, 6, 8] и уменьшением поверхностного потенциального барьера в процессах нейтрализации ионов H^+, D^+, выходящих на поверхность из объема, и десорбции молекул изотопов водорода с поверхности. Измерения выполнялись методами ядер отдачи и масс-спектрометрии.

Масс-спектрометрическая методика, обладая высокой чувствительностью, не позволяет ответить на некоторые принципиальные вопросы:

1. Выходит водород при локальном облучении со всей поверхности образца или из точки воздействия пучка?

2. Может ли при облучении из металлов выделяться атомарный водород?

Решение поставленных задач потребовало разработки способов визуализации в вакууме процессов выхода водорода [9]. Выход атомарного водорода из металлов при облучении позволяет помимо принципиально важных применений в радиационном катализе, генерации интенсивных атомарных пучков и пр. получить ответ на вопрос о распространении возбуждения в водородной подсистеме металла и путях выхода водорода из металла при облучении.

Неравновесный выход изотопов водорода из металлов включает стадию выхода атомов H и D на поверхность металлов, рекомбинацию атомов в молекулы H_2, DH, D_2, десорбцию атомов и молекул. Но известно, что даже термически равновесный нагрев металлов с адсорбционным слоем сопровождается эмиссией положительных ионов [10]. Естественно ожидать, что подвод к металлам, насыщенным водородом, энергии излучения приведет к возбуждению внутренней водородной атмосферы и может стимулировать неравновесную эмиссию положительных ионов H^+, D^+ с поверхности металлов.

Наиболее ярких эффектов, характеризующих высокую степень неравновесности в водородной подсистеме, следует ожидать на металлах, обладающих высокой емкостью по отношению к водороду, Pd и Nb. Для этих металлов важно установить возможную роль поверхностного потенциального барьера в реализации неравновесных атомарно-ионных процессов при облучении.

Снятия барьера на пути выхода атомов и ионов из металла удается добиться простым способом - приводя металл, насыщенный изотопами водорода, в контакт с ненасыщенным металлом.

Переход водорода при комнатных или более низких температурах из насыщенного изотопами водорода металла в ненасыщенный служит одним из доказательств проявления роли поверхностного барьера в неравновесных процессах выхода водорода из металлов при облучении, где наряду с коллективными свойствами водородной атмосферы оказываются принципиально важными и чисто энергетические соотношения уровня возбуждения водородной атмосферы и "работы выхода" - высоты запирающего барьера на пути выхода водорода в вакуум.

Неравновесный выход атомарного водорода из металлов при облучении

Выход атомов водорода из металлов при облучении [11] можно наблюдать, используя явления гетерогенной хемилюминесценции и эффект отбеливания некоторых видов органических красителей, нанесенных на каталитическую подложку [9]. Для того чтобы избежать эффектов, связанных с рентгено- и катодолюминесцентным свечением, был выбран метод визуализации выхода атомов H, D с использованием нанесенных красителей [9].

Атомарный водород эффективно отбеливает краситель, изменяя его цвет от красного до белого, в то время как молекулярный водород не оказывает влияния на цвет красителя. Отбеливание красителя тем заметнее, чем длительнее воздействие атомами водорода и больше их концентрация. Воздействие атомарного водорода обесцвечивает краситель, и из красного он становится белым, а излучение придает красителю серовато-коричневый оттенок. Краситель не отбеливается, если стимулировать выход водорода (дейтерия) из Pd нагревом образца. Термический нагрев образца, насыщенного водородом, до температуры 60...100 °C сопровождается интенсивным выходом молекулярного водорода. Но термически равновесный выход из Pd при t = 60...100 °C атомарного водорода невозможен. Этот результат экспериментально подтверждается отсутствием отбеливания красителя, контактирующего с нагреваемым Pd, из которого идет интенсивный выход D_2. Схема опыта имела в этом случае две модификации. В первом случае нагреваемый Pd непосредственно контактирует с нанесенным красителем, во втором для усиления контраста между Pd и красителем размещается медная пластина с отверстиями. Но ни в первой, ни во второй схеме опыта отбеливания красителя при термостимулированном выходе водорода (дейтерия) не наблюдается. В любой схеме опытов контакт равновесно выходящего из металлов водорода (дейтерия) не сопровождается отбеливанием красителей. В этом случае водород (дейтерий) десорбируется с поверхности почти исключительно в молекулярной форме. Ситуация принципиально изменяется, если стимулировать выход дейтерия из Pd электронным пучком. В простейшей схеме опыта (рис. 1) при контакте красителя с выделяющимся из Pd под действием электронного пучка дейтерием наблюдается интенсивное отбеливание красителя со стороны действия пучка и на много меньше у красителя, расположенного с обратной стороны Pd с некоторыми особенностями на границе образца (рис. 2). Столь сильное отбеливание красителя, резко контрастирующее с результатом радиационного отжига, обусловлено выходом из Pd атомарного дейтерия. Если между Pd и красителем поместить металлическую пластину, то она получает теневое отображение на красителе в виде неотбеленного участка. Такой эффект связан, в частности, с гибелью атомов дейтерия на металлических поверхностях (рис. 2, *г*).

Отбеливание красителей атомами D и H позволяет "увидеть" распределение интенсивности выхода атомов вдоль поверхности. Для этого использовали дополнительную медную пластину с отверстиями, размещаемую между Pd и красителем. Весь "сэндвич" плотно сжимали, чтобы исключить боковые зазоры между Pd и медной пластиной с отверстиями, нанесенным красителем и медной пластиной. Проведенный эксперимент наряду с очевидным результатом отбеливания красителя по центральному каналу показал, что выделение водо-

рода и дейтерия идет с малой, но вполне заметной интенсивностью по первым, ближайшим к центральному пятну, каналам, отстоящим от центрального пятна на расстоянии 2...3 мм. Наблюдается и слабое выделение атомов D и H с обратной по отношению к действию пучка стороны Pd. Это проявляется в отбеливании красителя в форме Pd-образца. Краситель плотно прилагался с "тыльной", необлучаемой стороны Pd. Отбеливание красителя с обратной стороны однородно по всей площади его контакта с Pd и не имеет особенностей в месте попадания электронного пучка. Более яркие эффекты отбеливания видны на нижнем красителе по границе образца Pd. Равномерное отбеливание красителя с не облучаемой стороны Pd свидетельствует о том, что выход атомов D и H не связан с термическим разогревом Pd в месте воздействия электронного пучка. Выход атомов D и H с необлучаемой стороны Pd связан с существенной неравновесностью во внутренней D, H-атмосфере. Температура на нижней и верхней стороне тонкого (d ~ 0,15 мм) облучаемого образца Pd практически одинакова, что контролировалось термопарами, расположенными на верхней и нижней сторонах образца, и не превышала в наших экспериментах 100...150 °С.

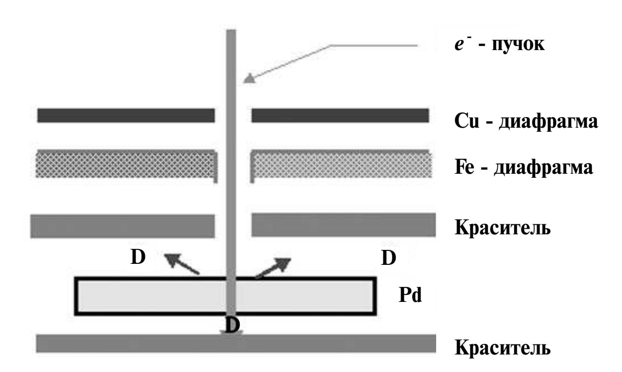


Рис. 1. *Расположение диафрагм и красителей над и под образцом палладия при облучении электронным пучком*

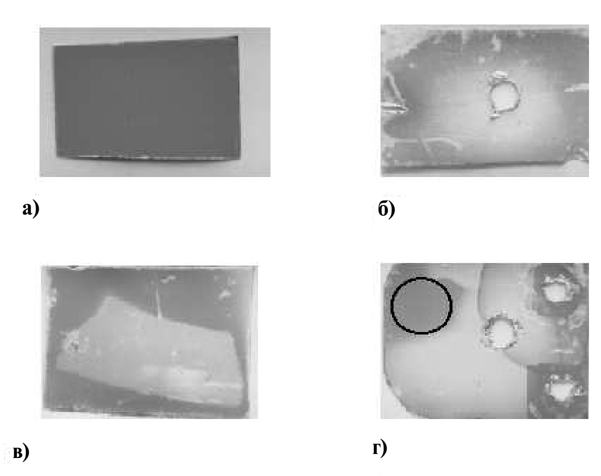


Рис. 2. *Обработка красителя атомарным водородом, выходящим из Pd при облучении электронами: а) исходный краситель; б) верхний краситель; в) нижний краситель (контраст искусственно усилен примерно в 10 раз); г) темный участок на отбеленной поверхности - участок, закрытый металлической сеткой (○)*

Наиболее важный результат заключается в том, что впервые экспериментально доказан неравновесный выход дейтерия (водорода) из точки воздействия электронного пучка. При этом через данную точку водород может выйти из всего объема металла. Важнейшее значение имеет тот факт, что водород выходит из этой области не только в молекулярной, но и в атомарной формах. Кроме того, электронный пучок, действуя в локальной области образца, возбуждает всю внутреннюю водородную атмосферу. Избыточного уровня возбуждения достаточно для выхода атомарного водорода и из соседних к месту облучения областей поверхности металла, что не исключает более интенсивный, неравновесный выход молекулярного водорода со всей остальной поверхности облучаемого металла. Помимо этого наблюдался слабый выход атомарного водорода и с обратной стороны тонкого (d ~ 0,15 мм) образца Pd при облучении его в локальной области с лицевой стороны образца.

Обнаруженный эффект выхода атомарного водорода может служить физической основой метода получения интенсивных атомарных пучков. Так, в Pd при электролитическом насыщении дейтерием достигается концентрация до одного атома дейтерия на атом палладия. В образце массой m содержится $(m/\mu)\ N_A$ атомов D (μ - молярная масса, N_A - число Авогадро). При облучении образца пучком электронов площадью S атомы D выходят с плотностью j за время t: $jSt = \frac{m}{\mu} N_A$. Достигаемая плотность потока атомов водорода $j = \frac{m}{\mu}\frac{N_A}{St}$. В экспе-

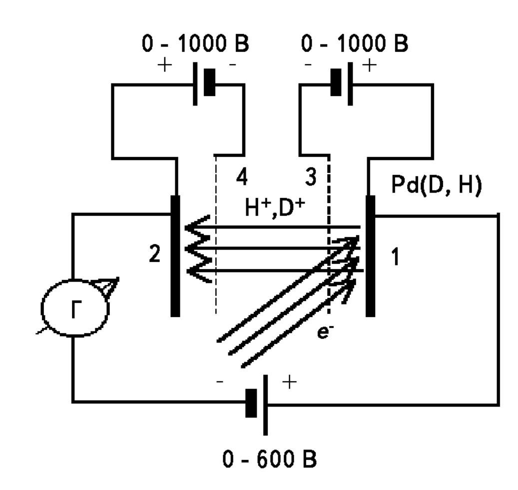


Рис. 3. *Принципиальная схема ячейки для регистрации выхода положительных ионов из Pd (D,H) при облучении электронами: 1) облучаемый Pd(D,H) "катод"; 2) собирающий (протоны) анод; 3, 4) запирающие (электроны) сетки*

рименте $S \sim 0{,}1$ см^2, $t = 4\cdot10^3$ с - время выхода из образца при облучении пучком электронов, $m = 1$ г, $\mu = 10{,}6$, что соответствует плотности потока дейтерия $\sim10^{19}$ см$^{-2}$с$^{-1}$. Если степень атомизации высока, то плотность генерируемых атомарных пучков может быть очень большой.

Атомарный водород способен в значительном количестве накапливаться, сохраняться в объеме металлов и дозировано выводиться для активации различных физико-химических процессов. Радиационно-стимулированный выход атомарного водорода из Pd можно использовать как один из способов создания неравновесной химической среды, чрезвычайно активной как в гомогенных, так и в гетерогенных системах.

Пространственная разделенность области ввода и выхода водорода при условии высокой подвижности водорода в объеме металлов позволяет сделать процесс поставки атомарного водорода в реакционный объем непрерывным и регулируемым, тем самым создаются условия для нового типа радиационного катализа.

Выход атомарного водорода при относительно низких (200 K) температурах из Pd при облучении электронным пучком свидетельствует о сильном нарушении термического равновесия между водородной подсистемой и кристаллической решеткой металла, а также о снятии поверхностного потенциального барьера на пути выхода водорода из объема металла в вакуум. Выход атомарного водорода с поверхности вдали от места попадания пучка намного меньше, чем непосредственно на облучаемом участке поверхности.

Кинетическая модель неравновесного выхода атомарного водорода из металлов

Полученные экспериментальные результаты позволяют рассмотреть следующую модель выхода атомарного водорода из металла при облучении. Введем обозначение: n_{H}^{υ}, n_{H} - концентрации возбужденных и невозбужденных H-содержащих связей. Возбуждение H-связей осуществляется электронным пучком с плотностью тока j_e, поглощаемым на участке поверхности площадью S, проникающим на глубину L_{ex}. Баланс возбужденных и невозбужденных H-связей описывается системой дифференциальных уравнений:

$$\begin{cases} V\dfrac{dn_{\text{H}}}{dt} = -S\upsilon_0 n_{\text{H}}; \\ V_{\text{возб}}\dfrac{dn_{\text{H}}^{\upsilon}}{dt} = \sigma_e j_e n_{\text{H}} V_{\text{возб}} - S(\upsilon_{\text{H}}^{\upsilon} + \\ \qquad + \upsilon_0 + \nu_{\text{H}}^{\upsilon} L_{ex}) n_{\text{H}}^{\upsilon} - V_{\text{возб}}\dfrac{n_{\text{H}}^{\upsilon}}{\tau_{\text{рел}}}, \end{cases}$$

где V - объем всего металлического образца, содержащего водород; $V_{\text{возб}} = L_{ex}S$ - возбужденный объем; $\tau_{\text{рел}}^{-1}$ - скорость релаксации возбужденных H-связей; $\upsilon_{\text{H}}^{\upsilon}$ - скорость неравновесной миграции атомов H; υ_0 - скорость равновесной миграции H-атомов; $\nu_{\text{H}}^{\upsilon}$ - относительная вероятность неравновесной десорбции водорода; $n_{\text{H}}^{\upsilon} L_{ex}$ - скорость неравновесной десорбции атомов водорода; σ_e - сечение возбуждения H-связей электронным пучком.

Первое уравнение описывает "уход" H-атомов из всего объема металла в область, возбуждаемую излучением. Его решение имеет вид

$$n_{\text{H}}(t) = n_0 \exp\left(-\frac{S\upsilon_0}{V}t\right).$$

Второе уравнение описывает баланс возбужденных H-связей в месте воздействия возбужденного пучка. Решение его имеет вид

$$n_{\text{H}}^{\upsilon} = \frac{\sigma_e j_e n_0}{\dfrac{1}{\tau} + \dfrac{1}{\tau_{рел}} - \dfrac{S\upsilon_0}{V}}\left[e^{-\frac{S\upsilon_0}{V}t} - e^{-\left(\frac{1}{\tau}+\frac{1}{\tau_{рел}}\right)t}\right],$$

где $\dfrac{1}{\tau} = \dfrac{\upsilon_{\text{H}}^{\upsilon} + \upsilon_0 + L_{ex}\nu_{\text{H}}^{\upsilon}}{L_{ex}}$ - скорость ухода H-атомов из возбужденной области.

Поток неравновесно-десорбирующихся атомов H

$$I = L_{ex} S \nu_{\text{H}}^{\upsilon} n_{\text{H}}^{\upsilon} = \frac{L_{ex}S}{\tau_{дес}} n_{\text{H}}^{\upsilon}.$$

При "малых" t ($|r_{1,2}|t \ll 1$) поток атомов водорода нарастает линейно со временем:

$$I(t) = \sigma_e j_e S_i L_{ex} \nu_{\text{H}}^{\upsilon} n_0 t.$$

Скорость неравновесной десорбции $L_{ex}\nu_{\text{H}}^{\upsilon}$ зависит от уровня возбуждения j_e, поэтому в целом зависимость I от j_e нелинейна, начиная с "малых" t.

При $t\left(\dfrac{1}{\tau_{\text{рел}}} + \dfrac{1}{\tau}\right) \gg 1$ спад $I(t)$ экспоненциален:

$$I(t) = \frac{\sigma_e j_e n_0 \nu_{\text{H}}^{\upsilon}}{\dfrac{1}{\tau} + \dfrac{1}{\tau_{\text{рел}}}} L_{ex} S e^{-\frac{S\upsilon_0}{V}\cdot t}.$$

В случае, когда выход атомов H в возбуждаемую область - диффузионно-контролируемый процесс с законом изменения $n_{\text{H}} = n_{\text{H}}(t)$, имеем

$$I(t) = \frac{\sigma_e j_e \nu_{\text{H}}^{\upsilon}}{\dfrac{1}{\tau} + \dfrac{1}{\tau_{\text{рел}}}} L_{ex} S n_{\text{H}}(t).$$

Если атомы водорода в объеме металла достаточно жестко фиксированы, то изменение $n_{\text{H}}(t)$ будет определяться диффузионными процессами:

$$n(t) \cong n(0)\exp\left(\frac{t}{\tau_0}\right)\operatorname{erfc}\sqrt{\frac{t}{\tau_{\text{D}}}},$$

где τ_D - среднее время диффузионных скачков в водородной подсистеме, $\tau_D = \frac{L_D^2}{D}$; L_D - длина диффузионного скачка; D - коэффициент диффузии.

Динамика процессов выхода атомов H, D из металлов не может быть детально изучена с применением эффекта отбеливания красителей, но для этих целей может быть успешно применена методика гетерогенной хемилюминесценции. В последнем случае следует заведомо исключить радиационное воздействие на датчик атомов - люминофор.

3. Эмиссия положительных ионов при облучении электронами палладия, насыщенного водородом и дейтерием

Облучение электронами металлов, насыщенных водородом (дейтерием), стимулирует неравновесный выход из Pd(D,H), Nb(D,H) не только молекул H_2, DH, D_2 [4, 5], но и свободных атомов H, D [6].

Поскольку даже термически равновесный нагрев металлов с адсорбционным слоем сопровождается эмиссией положительных ионов [10], естественно ожидать, что подвод к металлам, насыщенным водородом (дейтерием), энергии излучения приведет к возбуждению внутренней водородной атмосферы и может стимулировать неравновесную эмиссию положительных ионов с поверхности металлов.

С этой целью была предпринята попытка обнаружить эмиссию положительных ионов с поверхности палладия, электролитически насыщенного водородом и дейтерием при облучении пучком электронов.

Механизм неравновесного выхода водорода и его изотопов из металлов связывается с особыми, аккумулирующими свойствами водорода в металлах.

Если учесть, что степень насыщения Pd водородом велика и соответствует примерно одному атому H(D) на атом Pd, то энергия плазменных колебаний водородной подсистемы Pd, эВ:

$$\hbar\omega = \hbar\,\mathrm{e}\sqrt{\frac{\rho_{\mathrm{Pd}} N_{\mathrm{A}}}{\mu_{\mathrm{Pd}} m_p \varepsilon_0}} \cong 0{,}2\ ,$$

где ρ_{Pd}, μ_{Pd} - плотность и молярная масса палладия; m_p - масса протона; ε_0 - электрическая постоянная.

Близкое значение энергии неравновесных колебаний можно получить из сопоставления эффективного и равновесного коэффициентов диффузии водорода в Pd.

Неравновесность процессов выхода молекул H_2, D_2, атомов H, D и ионов H^+, D^+ характеризуется превышением соответствующих плотностей потоков атомов, молекул и плотностей токов ионов при облучении над термически равновесными значениями соответствующих величин в отсутствие облучения Pd. Образец в опытах термостатирован (40 °C).

Значительная степень неравновесности в водородной (дейтериевой) подсистеме палладия ($\hbar\omega/kT = 10$ при 313 K), может стать причиной не только выхода свободных атомов с поверхности Pd при облучении электронами, но и эмиссии положительных ионов (H^+, D^+) [12].

Для проверки этой гипотезы нами была использована высоковакуумная установка ($P_{ост} < 10^{-5}...10^{-6}$ Па) в комплексе с электронной пушкой и времяпролетным масс-спектрометром [12]. В установку была дополнительно введена ячейка с датчиком для регистрации положительных ионов. Основным элементом датчика (рис. 3) является облучаемый палладиевый катод ($S = 1$ см^2), электролитически насыщенный водородом и дейтерием (0,1 N щелочной раствор LiOD в 95 % D_2O + 5 % H_2O) в течение 15 мин, $j = 1$ А/см^2. Рядом с катодом ($d < 8$ мм) находился собирающий металлический анод ($S = 1$ см^2). Между катодом и анодом создавалась выталкивающая (для положительных ионов с катода) разность потенциалов от 0 до 600 В. Чтобы исключить влияние паразитных электронных токов в системе, вызванных рассеянными и вторичными электронами, использованы запирающие сетки (S = 2...3 см^2). Сетки находятся под отрицательным потенциалом по отношению к катоду и аноду (0...1000 В). Расстояние между сетками и катодом (анодом) не превышает 1 мм. Ток в цепи катод-анод измерялся магнитоэлектрическим гальванометром чувствительностью 10^{-3} мкА.

Ток электронного пучка мог изменяться в пределах от 1 до 100 мкА, энергия пучка от 0,1 до 100 кВ. Чтобы избежать локального разогрева Pd при облучении, пучок расфокусировался в пятно диаметром 5...7 мм. Температуру в месте воздействия электронного пучка контролировали термопарами с облучаемой и необлучаемой сторон Pd и не увеличивали выше 40 °C. При такой температуре равновесный выход водорода и дейтерия из Pd незначителен, а эмиссия положительных ионов отсутствует [7, 12].

При облучении Pd пучком электронов с энергией 50 кВ и током I_e = 2...10 мкА была обнаружена эмиссия положительных ионов с максимальным током эмиссии 0,2 мкА при токе пучка 10 мкА (0,1 мкА - при 6 мкА, 0,04 - при 4 мкА и 0,012 - при 2 мкА). Ток эмиссии положительных ионов падает по мере удаления водорода (дейтерия) из Pd (рис. 4, кривые 4, 5). Кривые 2, 5, приведенные на рис. 4, сняты с интервалом, соответствующим прохождению через катод заряда ~10^{-2} Кл (~$6\cdot10^{16}$ электронов, $\Delta t = 10^4$ с). Эмиссия положительных ионов отсутствует при облучении электронами Pd, предварительно ненасыщенного водородом и дейтерием.

Появление тока положительных ионов не связано с ионизацией электронами водорода и дейтерия в газовой фазе. В контрольных опытах облучение электронами палладия, не насыщенного водо-

родом и дейтерием, при наличии в остаточной газовой атмосфере водорода и дейтерия не вызывает эмиссионного тока, доступного регистрации.

Ток эмиссии положительных ионов падает практически до нуля при нулевом вытягивающем напряжении, что свидетельствует о малой энергии неравновесно испускаемых положительных ионов.

Рост тока эмиссии положительных ионов коррелирует с увеличением интенсивности линий водорода и дейтерия в масс-спектрах.

Небольшой ток эмиссии положительных ионов наблюдается и при облучении Pd (D,H) γ-квантами, испускаемыми при торможении пучка электронов током 50 мкА в тонком слое вольфрама (W, d = 0,15 мм) (см. рис. 4, кривая 6). Расстояние между тормозящим электроны W и Pd (D,H) не превышало 5 мм.

Интересной особенностью полученных результатов является квадратичный рост тока эмиссии положительных ионов от тока пучка электронов (рис. 5). Хорошей аппроксимацией этой зависимости служит формула (I^+ и I_e - в микроамперах):

$$I^+ = 2{,}7 \cdot 10^{-3} I_e^2.$$

Нелинейный рост тока эмиссии, положительных ионов от тока пучка электронов характерен для процессов при участии возбужденной водородной атмосферы металлов. Возбуждение водородной атмосферы в металле приводит к увеличению числа выходящих из объема металла на поверхность атомов H, D и числа удаляемых с поверхности положительных ионов. Сочетание этих факторов приводит к нелинейному росту тока эмиссии положительных ионов от тока пучка электронов.

Зависимость тока положительных ионов от энергии ускоренных электронов и распределение ионов в зависимости от энергии электронного пучка показаны на рис. 6. Спад тока положительных ионов при уменьшении энергии ускоренных электронов в области около 6 кВ не связан с уменьшением мощности, подводимой к Pd (D,H) электронным пучком. В эксперименте подводимую мощность I_eE = 0,3 Вт поддерживали постоянной - при уменьшении энергии электронного пучка увеличивали ток пучка. Остаточный ток эмиссии при E < 5 кВ (см. рис. 6), вероятно, связан с наводками в датчике от вторичных электронов при больших токах первичного электронного пучка (I_e > 60 мкА).

Модель механизма радиационно-стимулированной эмиссии ионов

Процесс эмиссии положительных ионов при облучении металла, насыщенного водородом и дейтерием, пучком ускоренных электронов может быть рассмотрен в классической модели столкновения частицы массой m_e с осциллятором массой m_a, закрепленным у стенки (рис. 7, *а*). Рассеяние электрона на атомных ядрах можно рассматривать классически без учета дифракции, если путь частицы "*а*" в кулоновском поле ядра атома (*а* - размеры атома) намного больше длины волны де Бройля $\lambda = h/\sqrt{2mE}$, т.е. при энергиях частицы $E \gg h^2/(2m_e a^2)$. Полученное неравенство приводит к оценке E>>100 эВ. В экспериментах это условие заведомо выполняется, поскольку кинетическая энергия электронов превышает 10^3 эВ.

При ударе легкой частицей массой m_e с энергией E тяжелой частицы массой m_a, закрепленной у стенки, последней передается энергия I:

$$I = 4E\frac{m_e m_a}{(m_e + m_a)^2}.$$

Если энергии I достаточно для отрыва ионного остова частицы m_a от поверхности, то произойдет отскок положительного остова от поверхности при его обратном движении вдоль направления центрального удара (см. рис. 7, *б*).

Интересно отметить, что в нашем случае критическая энергия ("красная граница") появления положительных ионов соответствует энергии, переданной от электронов протонам; 13...15 эВ (энергия электронов 6...7 кэВ (см. рис. 6). Это значение близко к потенциалу ионизации I водорода. Таким образом, протон с энергией 13...15 эВ как бы отрывается от электронного облака, удерживающего его на поверхности Pd.

Сечение процесса выбивания протона с поверхности ускоренным электроном можно оценить из соотношения неопределенностей $\Delta p \cdot \Delta x \geq \hbar$, если вычислить с его помощью расстояние сближения электрона с протоном Δx, на котором неопределенность в импульсе электрона p будет равна удвоенному импульсу налетающего электрона с энерги-

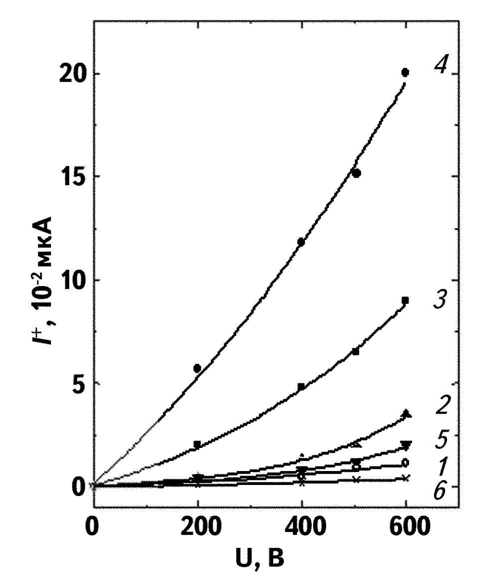


Рис. 4. *Вольт-амперные характеристики ионного Pd(D,H) эмиттера, облучаемого электронами. Токи электронного пучка: 1) 2 мкА; 2) 4 мкА; 3) 6 мкА; 4) 9 мкА; 5) 4 мкА (облучение при меньшей концентрации D и H в Pd, по сравнению с (2); 6) рентгеновское облучение Pd(D,H)*

ей E в поле кулоновского центра $-e^2/\Delta x$ - протона (квазиупругий удар электрона с протоном):

$$\Delta p = 2p = 2\sqrt{2m_e\left(E - \frac{e^2}{\Delta x}\right)}.$$

Из условия

$$2\Delta x\sqrt{2m_e\left(E - \frac{e^2}{\Delta x}\right)} \geq \hbar$$

находим

$$\Delta x \cong \frac{e^2}{2E} + \sqrt{\left(\frac{e^2}{2E}\right)^2 + \frac{\hbar^2}{8m_e E}}.$$

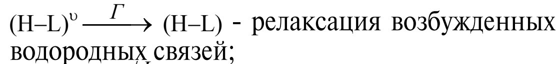
Сечение процесса рассеяния электрона на протоне

$$\sigma^+ = \pi\Delta x^2 \cong \pi\left[\left(\frac{e^2}{E}\right)^2 + \frac{\hbar^2}{8m_e E}\right].$$

Сечение выбивания протона с поверхности Pd электроном с энергией ~10^4 эВ составляет $3\cdot10^{-20}$ см^2, что не противоречит результатам эксперимента.

Модель кинетического механизма эмиссии положительных ионов с поверхности включает процессы возбуждения внутренней водородной атмосферы металла в слое толщиной L_{ex} и выход атомов H на поверхность S:

$e + (\text{H-L}) \xrightarrow{\sigma j_e} \text{K(H–L)}^{\upsilon}$ - возбуждение водородной подсистемы в объеме металла;



$(\text{H–L})^{\upsilon} \xrightarrow{\Gamma} (\text{H–L})$ - релаксация возбужденных водородных связей;

$(\text{H–L})^{\upsilon} \xrightarrow{\upsilon/L_{ex}} (\text{H–S})^{\upsilon}$ - неравновесный выход атомов H на поверхность металла из слоя толщиной L_{ex};

$(\text{H–S})^{\upsilon} \xrightarrow{\Gamma_S} (\text{H–S})$ - релаксация возбужденных H-связей на поверхности металла.

В кинетической модели следует также учесть процессы неравновесной ионизации и десорбции атомов и ионов с поверхности:

$e + (\text{H} - \text{S})^{\upsilon} \xrightarrow{j_e\sigma_-^{+\upsilon}} \text{H}^+ + \text{S}$ - эмиссия положительных ионов, стимулированная электронным ударом возбужденных водородных связей на поверхности;

$e + (\text{H} - \text{S}) \xrightarrow{j_e\sigma_-^{+}} \text{H}^+ + \text{S}$ - эмиссия положительных ионов при ударе электроном невозбужденных H-связей;

$(\text{H} - \text{S})^{\upsilon} \xrightarrow{\Gamma_S} (\text{H} - \text{S})$ - релаксация возбужденных H-связей;

$(\text{H} - \text{S}) \xrightarrow{\nu} (\text{H} + \text{S})$ - равновесная десорбция атомов H с поверхности;

$(\text{H} - \text{S})^{\upsilon} \xrightarrow{\nu^{\upsilon}} (\text{H} + \text{S})$ - неравновесная десорбция атомов H с поверхности;

$(\text{H} - \text{S}) \xrightarrow{\tau^{-1}} (\text{H} - \text{L})$ - уход атомов H с поверхности в объем.

Над стрелками указаны отнесенные к единице времени скорости соответствующих процессов, с$^{-1}$.

Введем обозначения для объемных и поверхностных концентраций в момент времени t:

$$(\text{H - L}) \rightarrow n(t),\ (\text{H - L})^{\upsilon} \rightarrow n^{\upsilon}(t),$$

$$(\text{H - S}) \rightarrow n_S(t),\ (\text{H -S})^{\upsilon} \rightarrow n_S^{\upsilon}(t).$$

Система уравнений, описывающая совокупность приведенных процессов, имеет вид

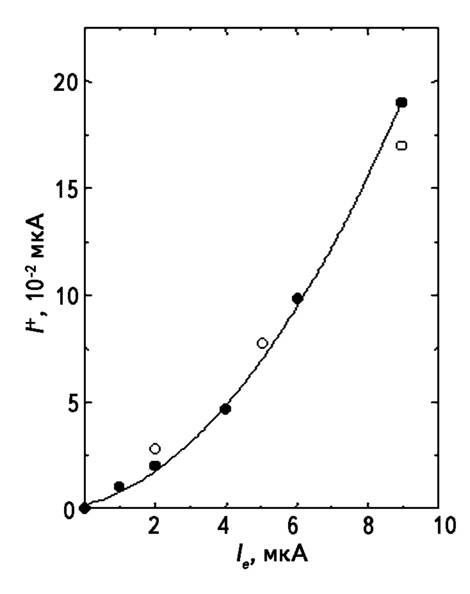


Рис. 5. *Зависимость тока эмиссии положительных ионов I^+ из Pd(D,H) от тока электронного пучка I_e (точки - эксперимент; сплошная линия - аппроксимация $I^+ = aI_e^2$; $a = 2{,}7\cdot10^{-3}$ мкА$^{-1}$; ○,● - различные серии измерений)*

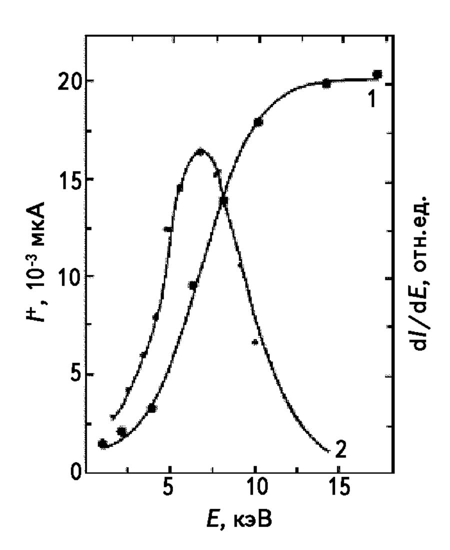


Рис. 6. *Зависимость тока положительных ионов от энергии ускоренных электронов (1) и распределение тока эмиссии по энергии электронного пучка (2). Подводимая электронным пучком мощность к Pd(D,H) ($I_eE = 0{,}3$ Вт) постоянна*

$$\begin{cases} SL_{ex}\dfrac{dn^{\upsilon}}{dt} = n\sigma j_{ex}kL_{ex}S - S\upsilon n^{\upsilon} - n^{\upsilon}\Gamma SL_{ex}; \\ \dfrac{dn_S^{\upsilon}}{dt} = \upsilon n^{\upsilon} - \Gamma_S n_S^{\upsilon} - \nu^{\upsilon} n_S^{\upsilon} - \sigma^{+\upsilon} j_e n_S^{\upsilon}; \\ \dfrac{dn_S}{dt} = \Gamma_S n_S^{\upsilon} - \nu^{\upsilon} n_S - \dfrac{1}{\tau} n_S - \sigma^{+} j_e n_S, \end{cases}$$

где k - "коэффициент размножения", I - число вторичных возбужденных Н-связей, генерируемых одним первичным электроном с энергией E. Максимальное значение $k = E/\hbar\omega$, где $\hbar\omega$ - энергия квантов возбуждения внутренней водородной атмосферы.

Плотность потока положительных ионов в стационарном случае

$$j^{+} = \sigma^{+\upsilon} j_e n_S^{\upsilon} + \sigma^{+} j_e n_S^{\upsilon} =$$

$$= j_e^2 \frac{n\sigma\sigma^{+\upsilon} L_{ex}\upsilon k}{(L_{ex}\Gamma + \upsilon)(\Gamma_S + \nu^{\upsilon} + \sigma^{+\upsilon} j_e)} \left[1 + \frac{(\sigma^{+}/\sigma^{+\upsilon})\Gamma_S}{\nu + \frac{1}{\tau} + \sigma^{+} j_e} \right].$$

Предполагая, что возбужденных Н-связей на поверхности и в объеме намного меньше, чем невозбужденных $n_{\upsilon} << n$, $n_S^{\upsilon} << n_S$, получаем ($\Gamma_S >> \nu_{\upsilon}^{\upsilon}$, $\sigma^{+\upsilon} j_e$):

$$j^{+} = \frac{j_e^2 n\sigma\sigma^{+} k}{\left(\dfrac{1}{L_{ex}} + \dfrac{\Gamma}{\upsilon}\right)\left(\nu + \dfrac{1}{\tau}\right)}.$$

Ввиду двухстадийности процесса - неравновесный выход атомов Н на поверхность и их ионизация, плотность потока положительных ионов нарастают пропорционально квадрату плотности потока электронов. Данный результат подтверждается экспериментом (см. рис. 5).

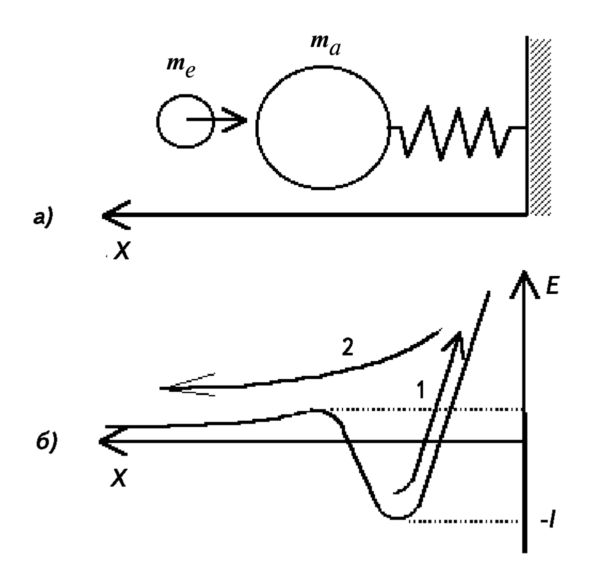


Рис. 7. Модель механизма стимуляции эмиссии положительных ионов электронным ударом: а) m_e - налетающая частица; m_a - десорбирующаяся частица; б) 1 - удар; 2 - отскок; I - потенциал ионизации)

Концентрация атомов водорода в палладии достигает n ~ 10^{23} см$^{-3}$ (один атом Н на атом Pd), σ ~ 10^{-17} см^2, σ^{+} ~ 10^{-20} см^2, k ~ 10^3, $1/L_{ex}$ ~ 10^4 см$^{-1}$ [10], Γ/υ ~ 10^4 см$^{-1}$, $\nu + 1/\tau$ ~ 1 с$^{-1}$. С помощью этих оценок получаем (j^{+}, j_e в см$^{-2}$с$^{-1}$):

$$j^{+} \approx 10^{-15} j_e^2.$$

Или, переходя к токам (I^{+}, I_e, мкА, S - площадь поверхности эмиттера, см^2), имеем:

$$I^{+} \approx 6 \cdot 10^{-3} I_e^2 S^{-1}.$$

При токе электронного пучка I_e ~ 1...2 мкА ток эмиссии вторичных ионов равен I^{+} ~10^{-2} мкА. Это соответствует значениям токов положительных ионов с поверхности, полученным в эксперименте (см. рис. 5).

Обмен водородом и дейтерием между контактирующими металлами

Одна из основных причин неравновесного выхода молекулярного, атомарного, ионизированного водорода (дейтерия) из металлов при облучении, обсуждавшихся выше, наличие возбужденной водородной подсистемы в металлах при облучении. Эта неравновесность проявлялась во множестве нелинейных эффектов в зависимостях скорости неравновесного выхода от плотности тока и концентрации введенного водорода, тока эмиссии от тока пучка и пр. Но данный механизм ускорения выхода протонов водорода из металлов не является единственным.

Другой причиной ускорения выхода водорода из металлов при облучении пучком заряженных частиц, в частности электронов, может служить уменьшение или снятие поверхностного потенциального барьера. Это барьер препятствует выходу протона из объема металла и его нейтрализации на поверхности, десорбции атомов и молекул водорода с поверхности.

Для проверки последней возможности выполнены эксперименты по стимуляции выхода водорода (дейтерия) из металлов при уменьшении значения поверхностного потенциального барьера. С этой целью палладий, насыщенный дейтерием и водородом (j = 1 А/см^2, t = 15 мин в 0,1 N щелочном растворе смеси обычной и тяжелой воды (50 % H_2O + 50 % D_2O), приводился в контакт (механический, на воздухе) с ненасыщенным и отожженным в сверхвысоком вакууме (до прекращения газовыделения) вторым образцом палладия. Через эти образцы пропускали постоянный электрический ток с плотностью j = 5 А/см^2. Первоначально было обнаружено, что при положительной полярности на насыщенном дейтерием и водородом образце и отрицательной на ненасыщенном наблюдается более интенсивный (примерно на порядок) переход дей-

терия и водорода в ненасыщенный палладий, чем при обратной полярности. Переход регистрируется масс-спектрометрически по термостимулированному выходу водорода и дейтерия из ранее ненасыщенного (до контакта), прогретого в вакууме палладия.

Последующие эксперименты показали, что скорость перехода определяется не столько направлением и величиной протекающего тока через контакт насыщенного и ненасыщенного палладия, сколько величиной и знаком поверхностного потенциального барьера и может происходить вообще без протекания тока через контактирующие металлы (рис. 8, *а*).

Если поверхность ненасыщенного дейтерием и водородом палладия окислена, то переход дейтерия и водорода в ненасыщенный палладий не наблюдается как в отсутствие тока, так и при прохождении тока любой направленности через контакт PdD-Pd. Но если обработать поверхность насыщенного Pd в низкотемпературной водородной плазме - восстановить поверхность, то наблюдается эффективный переход дейтерия и водорода при механическом контакте из насыщенного (Pd-D, H) в ненасыщенный (Pd) образец (рис. 9, *б*). Переход имеет место и в отсутствие электрического тока через контакт. Переход через восстановленную поверхность очень эффективен. Примерно 10 % дейтерия и водорода из насыщенного образца Pd(D,H) переходит в ненасыщенный (Pd) за 30 мин. Образцы имели форму прямоугольных пластинок 1х2 см толщиной 0,15 мм. Измерения проводили при температуре ~ 300 K.

Водород и дейтерий в насыщенном при электролизе палладии содержатся в очень больших концентрациях, достигающих одного атома H, D на атом Pd, и обладают в палладии очень высокой подвижностью. Максимум термогазовыделения H, D из Pd в режиме линейного нагрева приходится на 150 °C, при скорости нагрева 0,4 K/c.

Намного меньшую подвижность и значительно большую энергию связи имеют водород и дейтерий в ниобии. Максимум термогазовыделения дейтерия из ниобия приходится на 480 °C при линейном нагреве со скоростью 0,4 K/c.

Тем не менее, при контакте насыщенного дейтерием и водородом ниобия с ненасыщенным, наблюдается интенсивный переход водорода и дейтерия. Примерно 1 % введенного в ниобий водорода и дейтерия переходит в ненасыщенный за 20 ч контакта (см. рис. 9). Имеет место относительно мед-

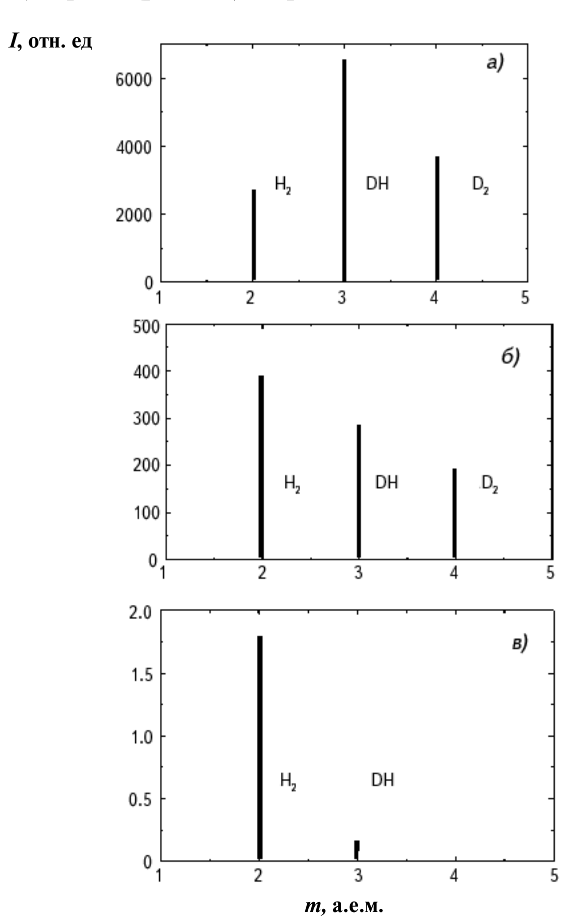


Рис. 8. *Масс-спектры термогазовыделения из Pd. Линейный нагрев, T_{max} = 150 °C (0,4 K/c). Образец Pd насыщен D и H: а) при электролизе; при контакте: б) Pd с Pd(D,H); в) Pd с Nb(D,H)*

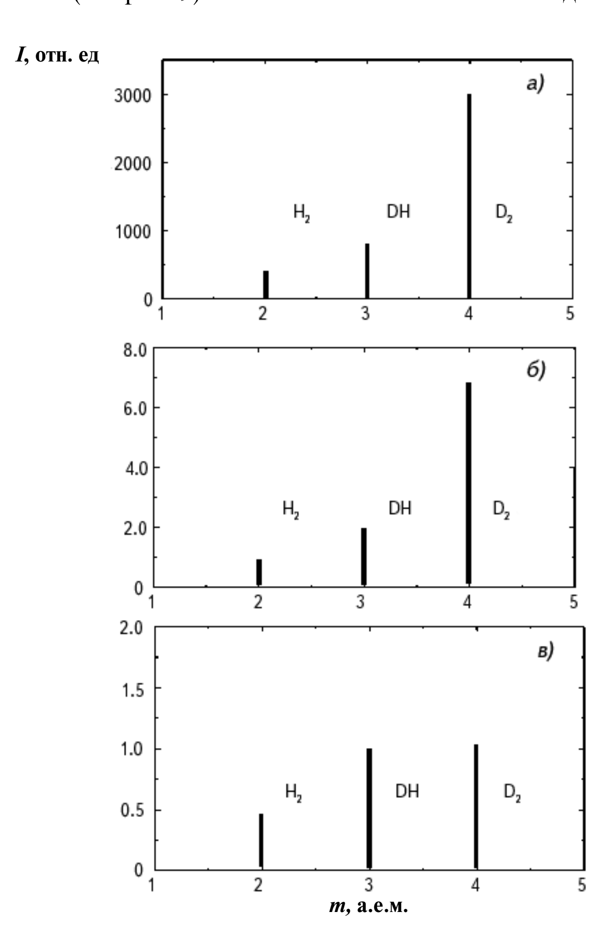


Рис. 9. *Масс-спектры термогазовыделения из Nb. Линейный нагрев, T_{max} = 480 °C (0,4 K/c). Образец Nb насыщен D и H: а) при электролизе; при контакте: б) Nb с Nb(D,H); в) Nb с Pd (D,H)*

ленный переход водорода и дейтерия при механическом контакте из Pd(D,H) в Nb (меньше 1 % за 20 ч, см. рис. 9), и практически отсутствует диффузия дейтерия из Nb(D, H) в Pd (см. рис. 8). Этот результат вполне объясним, поскольку Pd(D,H) имеет более высокий электростатический потенциал относительно Nb, и протоны как бы выталкиваются из Pd(D,H) и затягиваются в Nb, поэтому поток протонов и дейтронов из Pd(D,H) в Nb более высок по сравнению с потоком из Nb(D,H) в Pd. Однако эти потоки намного меньше, чем в случае контакта одинаковых металлов Nb(D,H)-Nb (см. рис. 9), Pd(D,H)-Pd (см. рис. 8). Возможно, что переход протонов в неэквивалентные квантовые состояния при контакте разнородных металлов менее вероятен, чем переход, может быть, и туннельный, в эквивалентное свободное состояние при контакте матриц идентичных металлов.

Интересно сравнить масс-спектры термогазовыделения исходных NbD, PdD и NbD, PdD, насыщенных при механическом контакте (см. рис. 8, 9). Можно отметить, что водород намного интенсивнее входит в Pd как при электролизе, так и при механическом контакте, а дейтерий в Nb. В исходном электролите содержание водорода и дейтерия одинаково. Палладий преимущественно обогащается протонами, а ниобий - дейтронами.

На наш взгляд, имеется ряд экспериментальных предпосылок, впрочем, достаточно очевидных, позволяющих утверждать, что эффективное или реальное снижение потенциального барьера E_a на пути выхода водорода (дейтерия) из металлов способствует ускорению выхода водорода и дейтерия из металлов. Запирающая функция потенциального барьера может быть уменьшена или преодолена двумя путями. Во-первых, неравновесным возбуждением внутренней водородной атмосферы, что ускоряет выход водорода из металла, причем не только в месте локального воздействия локального воздействия пучка, но даже с обратной (необлучаемой) стороны образца. В этом случае выход стимулируется не энергией тепловых колебаний kT, а средней энергией внутренней водородной атмосферы $\hbar\omega$ ($\hbar\omega > kT$), квазиизолированной от ионной подрешетки металла. Вероятность выхода в этом случае пропорциональна $\exp(-E_a/\hbar\omega)$, в отличие от условий термического равновесия, когда вероятность пропорциональна $\exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right)$, эффективный барьер при возбуждении равен $E_a\frac{kT}{\hbar\omega} < E_a$.

Второй путь ускорения выхода водорода (дейтерия) из металлов - это уменьшение абсолютной величины E_a, например, приведением металла, насыщенного водородом (дейтерием), в контакт с ненасыщенным. При этом снимается проблема нейтрализации протона при выходе на поверхность металла, рекомбинации атомов в молекулу и десорбции. В этом случае осуществляется прямой переход протона (дейтрона) из насыщенного металла в ненасыщенный. Повышение барьера, достигаемое в некоторых парах разнородных металлов, замедляет такой переход.

Переход, подобный переходу металл-металл при температуре ~ 300 K в атомарной (ионной H^+, D^+) формах, наблюдается и при облучении металлов электронами в вакууме. Снятие - локальное понижение потенциального барьера в месте воздействия электронного пучка создает условия для выхода водорода (дейтерия) из всего объема образца в основном через точку воздействия электронною пучка, причем выход осуществляется даже в форме свободных атомов, что в условиях термического равновесия при комнатной температуре практически невозможно. Выход атомарного водорода и его изотопов из металлов при облучении аналогичен, в определенной мере, его переходу в атомарной (ионной) формах из металла в металл при контакте. Неравновесные радиационные эффекты, связанные с ускоренным выходом водорода, удается реализовать или промоделировать при контакте квазиравновесной (насыщенный водородом металл) и равновесной (ненасыщенный водородом металл) систем.

Заключение

Облучение металлов, насыщенных водородом и дейтерием, электронами энергией $10^4...10^5$ эВ сопровождается возбуждением внутренней водородной атмосферы и эффективным снижением потенциального барьера на пути выхода водорода и дейтерия из металлов в вакуум.

Впервые экспериментально доказано, что при облучении электронами происходит не просто ускоренный, неравновесный выход водорода из металлов, но и выход водорода в атомарной форме.

Методика регистрации атомарного водорода, основанная на отбеливании атомарным водородом нанесенных красителей, позволяет наблюдать распределение выхода атомарного водорода по поверхности образца. Проведенные исследования показывают, что при облучении металлов сфокусированным пучком электронов (1...2 мм) наряду с интенсивным отбеливанием красителя, обусловленным выходом атомарного водорода непосредственно из облучаемого электронами пятна, наблюдается выход атомарного водорода из соседних частей образца, не облучаемых электронами, и с обратной стороны образца (пробег электронов значительно меньше толщины образца). Тем самым впервые экспериментально подтверждена гипотеза о возбуждении внутренней водородной атмосферы металлов ионизирующим излучением.

Выход водорода в атомарной форме из металлов связан не только с неравновесным возбуждением внутренней водородной атмосферы в металлах, но и со снятием поверхностного потенциального барьера в области воздействия электронного пучка, препятствующего нейтрализации и десорбции водорода с поверхности металлов.

Водород выделяется при облучении из металлов преимущественно из точки воздействия электронного пучка.

"Сильный" уровень неравновесности в водородной (дейтериевой) подсистеме металлов при облучении возможен благодаря квазиизолированности ее колебательного спектра от фононного спектра металлов и относительно высокой энергии неравновесных колебаний, например, энергия плазменных колебаний в протонной подсистеме металла достигает ≈ 0,2 эВ. При таких условиях возбуждения обнаружена эмиссия положительных ионов (вероятно H^+, D^+) из Pd (D,H), облучаемого электронами.

"Красная граница" эффекта находится в области энергии электронов ~6 кэВ, что соответствует передаче при электронном ударе протонам энергии 13...15 эВ.

Ток эмиссии положительных ионов (10^{-3}...10^{-2}мкА) растет квадратично с током первичного электронного пучка. Это связано с двухстадийностью процесса возбуждения эмиссии - стимуляцией излучением неравновесного выхода водорода из объема на поверхность Pd и "выбиванием" протонов (дейтронов) с поверхности при электронном ударе адсорбированных атомов водорода (дейтерия).

Наблюдаемые эффекты раскрывают новые каналы релаксации энергии первичного излучения в металлах насыщенных водородом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тажибаева И.Л., Шестаков В.И., Руденко И.В., Чужко Р.К. Изучение возможности стимулирования процесса диффузии водорода в металлах // Журн. физ. хим. - 1984. - Т. 58. - № 5. - С. 1208-1211.
2. Dobrozemsky R., Schwarzinger G., Stratova C. Effect of Radiation on Hydrogen Penetration Stainless Steel // Sup. Atom and Surface Phys. - Salzburg: Contr. Junsb. 1980. - P. 64-69.
3. Polushkin B.G. The effect of Radiation on the Diffusion of Hydrogen in Metals // J. Nucl. Mater. - 1992. - Vol. 94. - P. 219-223.
4. Тюрин Ю.И., Чернов И.П. Радиационно-стимулированный выход водорода из металлов и сплавов // Физ. ХОМ. - 1998. - № 2. - С. 9-13.
5. Чернов И.П., Черданцев Ю.П., Тюрин Ю.И. Миграция водорода в стали и сплавах, стимулированная излучением // Изв. вузов. Физика. - 1994. - № 11. - С. 72-79.
6. Chernov I.P., Tyurin Yu.I. Hydrogen migration in stainless steel and titanium alloys, stimulated by ionizing radiation // J. Nucl. Mater. - 1996. - Vol. 233-237. - P. 1118-1122.
7. Chernov I.P., Tyurin Yu.I., Cherdantzev Ju.P. Hydrogen migration and release in metals and alloys at heating and radiation effects // J. Hydrogen Energy. - 1999. - Vol. 24. - P. 359-362.
8. Тюрин Ю.И., Чернов И.П., Смекалина Т.В. Механизмы радиационно-стимулированной диффузии и выхода водорода из металлов // Физ. ХОМ. - 1998. - № 3. - С. 11-16.
9. А. с. 1695181 СССР. Способы определения атомарного водорода // Л.В. Сериков, Л.Н. Шиян, А.Ф. Горбачев, Ю.И. Тюрин. 1988. - Бюл. изобр. - 1991. - № 44. - С. 44.
10. Зандберг Э.Я., Ионов Н.И. Поверхностная ионизация. - М.: Наука, 1969.
11. Тюрин Ю.И., Чернов И.П. Неравновесный выход атомарного водорода из металлов при облучении // Доклады АН СССР. - 1999. - Т. 367. - № 3. - С. 328-332.
12. Тюрин Ю.И., Чернов И.П., Афанасьев Б.В., Смекалина Т.В. Эмиссия положительных ионов при облучении металлов электронами // РФХ-10. Материалы Международной конф. - Томск, ТПУ. 1999. - С. 318-319.

УДК 533.9